

SURFACE MODIFICATION METHOD OF FLUORINE RESIN MOLDED ARTICLE

Patent number: JP2000129015
Publication date: 2000-05-09
Inventor: TAKAYAMA YOSHINARI; GOTO YOICHIRO; ARIYOSHI
TOSHIHIKO; UEMORI KAZUYOSHI
Applicant: NITTO DENKO CORP
Classification:
- international: C08J7/00; C08J7/00; (IPC1-7): C08J7/00; C08J7/00;
C08L27/18
- european:
Application number: JP19980302170 19981023
Priority number(s): JP19980302170 19981023

Report a data error here

Abstract of JP2000129015

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve abrasion resistance of resin surfaces and to obtain high adhesion stably by sputter etching of surfaces of fluorine resin molded articles and subsequently subjecting the surfaces to electric-discharge treatment in an atmosphere containing an unsaturated hydrocarbon. **SOLUTION:** An alternating power of 0.1-20 Watt/cm² is applied to a surface of a fluorine resin molded article such as films and sheets under a pressure of 0.0005-0.5 Torr to subject the surface to sputter etching with accelerated ions such as nitrogen. Subsequently, the fluorine resin molded article surface is subjected to plasma electro-discharge treatment by applying a high voltage in an inert gas atmosphere containing 0.01-10 vol.% of a 2-4C alkylene such as acetylene as an unsaturated hydrocarbon to obtain a surface-modified molded article. As an adhesive for this molded article, a halogen polymer-based adhesive, a silane-coupling agent or a phenol-based adhesive is used when the thing the molded article adhere to is a rubber such as NR and NBR, a silicon-based or fluorine-based rubber or a urethane-based rubber, respectively.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129015

(P2000-129015A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 7/00	3 0 3	C 0 8 J 7/00	3 0 3 4 F 0 7 3
	C E W		C E W
	3 0 7		3 0 7

// C 0 8 L 27:18

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-302170
(22) 出願日 平成10年10月23日 (1998. 10. 23)

(71) 出願人 000003964
日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(72) 発明者 高山 嘉也
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(72) 発明者 後藤 陽一郎
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内
(74) 代理人 100092266
弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂成形物の表面改質方法

(57) 【要約】

【課題】 スパッタエッチング処理を行った樹脂表面の耐摩耗性を改善し、各種接着剤やゴム等に対して安定的に高い接着性が得られ、しかもコスト的にも有利な表面改質法を提供する。

【解決手段】 フッ素樹脂成形物の表面をスパッタエッチング処理した後、アルケン、アルキン等の不飽和炭化水素を含有する雰囲気下で、大気圧プラズマ処理等の放電処理を行うフッ素樹脂成形物の表面改質方法。

(2) 000-129015 (P2000-129015A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂成形物の表面をスパッタエッチング処理した後、不飽和炭化水素を含有する雰囲気下で放電処理を行うフッ素樹脂成形物の表面改質方法。

【請求項2】 前記フッ素樹脂成形物が、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のフィルム又はシート状物である請求項1記載の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スパッタエッチング処理と放電処理とによりフッ素樹脂成形物の表面を改質するための表面改質方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素樹脂は防汚性、耐熱性、耐薬品性、透明性、耐紫外線劣化性、耐候性、撥水撥油性など他の樹脂に見られない優れた特性を有している。その反面、フッ素樹脂はその特徴である難接着性のため、他の材料との複合化が困難である。また、フッ素樹脂に他の材料を被着させるには、接着剤を介して行なう必要があるが、この接着剤との密着性も悪く、そのためフッ素樹脂側の接着表面を改質し、接着剤の密着性を高める試みがなされている。

【0003】フッ素樹脂成形物の表面改質方法としては、特昭63-10176号公報に記載の火炎処理、金属ナトリウム処理に代表される化学処理や、エキシマレーザー、プラズマ等による放電処理が知られている。しかしながら金属ナトリウム処理では引火の危険性や溶剤の多量使用による環境への問題や、改質された部分が紫外線や熱に弱いという特性上の問題があった。また、放電処理においても液体を用いる方法（特開平6-240026号公報、特開平6-228343号公報等）では、処理面積が小さくランニングコストが高いという欠点がある。

【0004】このため、混合ガスを用いて各種放電処理を行う方法が、種々提案されている。大気圧プラズマ処理については、例えば、特開平5-92530号公報には、相手材である接着剤の官能基と同じか親和性がある官能基を有する有機化合物を含む不活性ガス雰囲気中で、フッ素フィルムを放電処理する方法が開示されている。しかし、この方法によると常温常圧で液状の有機化合物を放電空間にガス状及び微粒子状にして供給する際に分散性が悪く、また当該有機化合物は放電空間でフラグメンテーションされ出発物質の状態を維持するのが難しく、そのため所望の官能基をフッ素フィルム表面に形成しにくいと言う問題がある。

【0005】また、特開平6-107828号公報には、大気圧プラズマによる表面改質方法として、希ガス70モル%以上とCO₂とC_nH_{2n+2} (n=1~4)で示される炭化水素とを用いる方法が開示されているが、ガス系が複雑で制御が難しく、また添加ガスとしての炭

化水素は反応性に乏しい飽和炭化水素のため、良好な接着力を維持するにはあまり処理速度が上げられないと言う問題がある。

【0006】更に、特開平1-306569号公報や特開平2-15171号公報では、大気圧中でグロー放電を行い、これを使って色々なポリマーの表面改質を試みているが、単独の表面処理で十分な特性が得られるとは言い難いものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】一方、特開昭51-125455号公報には、フッ化オレフィン重合体成形物を雰囲気圧0.0005~0.5 torrの条件下でスパッタエッチング処理する表面処理方法が開示されており、この処理により高い接着性の改善効果が得られることが知られている。しかしながら、本発明者らが、種々の条件における接着性について検討したところ、この処理を行った樹脂の表面は、耐摩耗性の点で問題があり、実用上これを改善する必要があることが判明した。即ち、フィルム等の製造後にそのまま粘着剤等を塗布する場合には問題が生じにくいものの、例えば製造後に付着（静電吸着）したゴミを布等で拭き取るといった表面の摩擦だけで、表面改質の効果が低減すること明らかになった。

【0008】他方、上記の表面処理の組み合わせも試みられており、例えば、特開平6-220228号公報には、フッ素樹脂表面を低温プラズマ処理した後、エキシマレーザーを照射する方法が開示されている。しかし、これについてはコストが高いという問題がある。

【0009】本発明は、かかる従来技術の諸問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、スパッタエッチング処理を行った樹脂表面の耐摩耗性を改善し、各種接着剤やゴム等に対して安定的に高い接着性が得られ、しかもコスト的にも有利な表面改質法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく、スパッタエッチング処理の後処理について鋭意研究したところ、スパッタエッチング処理の後に、不飽和炭化水素、特に炭素数2~4のアルキンから選ばれる1種以上を含有する雰囲気下で放電処理を行うことにより、スパッタエッチング処理を行った樹脂表面の耐摩耗性を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明の表面改質方法は、フッ素樹脂成形物の表面をスパッタエッチング処理した後、不飽和炭化水素を含有する雰囲気下で放電処理を行うことを特徴とする。

【0012】前記不飽和炭化水素としては、後述のように種々のものが挙げられるが、前記不飽和炭化水素が、炭素数2~4のアルキンから選ばれる1種以上であるこ

(3) 000-129015 (P2000-129015A)

とが好ましい。

【0013】前記雰囲気としては、後述のように種々のものが挙げられるが、前記雰囲気が、不活性ガス中にアセチレンを含有するものであることが好ましい。また、前記放電処理の種類としては、後述のように低圧下で行われるものも含めて種々の形態が挙げられるが、前記放電処理が500～1000torrの圧力下でプラズマを生じさせるもの（以下、「大気圧プラズマ処理」という）であることが好ましい。

【0014】また、前記アセチレンの濃度は、放電雰囲気中の圧力や放電の形態に応じて、適宜設定されるが、大気圧プラズマ処理の場合、前記アセチレンの濃度が、0.01～10体積%であることが好ましい。

【0015】また、前記フッ素樹脂成形物の形状は、後述のように特に限定なく何れの形状でもよいが、前記フッ素樹脂成形物がフィルム又はシート状物であることが好ましい。

【0016】前記フッ素樹脂成形物としては、後述のように種々のものが挙げられるが、なかでもポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のフィルム又はシート状物が好ましい。

【0017】〔作用効果〕そして、本発明の表面改質方法によると、後述の実施例の結果が示すように、スパッタエッチング処理を行った樹脂表面の耐摩耗性を改善でき、また各種接着剤やゴム等に対して安定的に高い接着性を得ることができる。その理由の詳細は明かではないが次のように考えられる。つまり、スパッタエッチング処理によって、樹脂表面に微細な針状の突起が生じて接着性を高めることができるが、この突起は摩擦に対する強度が小さく、摩擦による接着強度の低下を招いていたところ、不飽和炭化水素を含有する雰囲気下で放電処理を行うことにより、当該突起の摩擦に対する強度が大きくなり、耐摩耗性が改善されたと考えられる。また、このような耐摩耗性の改善に加えて、放電処理による独自の表面改質効果も得られる。即ち、スパッタエッチング処理は主に物理的な処理であるのに対し、放電処理では表面の炭素化や親水化といった化学変化も生じており、これらの相乗効果により、高い接着性が実現できると考えられる。

【0018】前記不飽和炭化水素が、炭素数2～4のアルキンから選ばれる1種以上である場合、炭素間三重結合を有するため、放電処理部における他の気体分子やフッ素樹脂等との反応性が高く、しかも表面改質に不利となる反応を引き起こしにくいので、全体として表面改質に有効な反応を促進することができると考えられる。

【0019】前記雰囲気が、不活性ガス中にアセチレンを含有するものであり、かつ前記放電処理が500～1000torrの圧力下でプラズマを生じさせるものである場合、いわゆる大気圧プラズマ処理のため、低温プラズマがかかっている設備費や処理コストが大きくなる

といった経済的な問題や処理における発熱等の機能的な問題が少なく、表面改質の後工程として特に優れたものとなる。また、上記アルキンのなかでも特に反応性が良好なアセチレンを使用するため、上記の作用効果が特に顕著になる。

【0020】その際、前記アセチレンの濃度が、0.01～10体積%である場合、形成される官能基の量が十分で、接着剤との接着力も良好になり、また、粉状分解物の堆積により、接着力が低下するのを防止することができる。

【0021】また、前記フッ素樹脂成形物がフィルム又はシート状物である場合、フィルム又はシート状物は巻き取り工程や、その他の操作において摩擦を受け易く、特に接着剤を塗布する際に、静電気で付着したゴミ等を拭き取る必要があるため、耐摩耗性が重要な性能となるので、特に本発明が有用となる。また、フィルム又はシート状物であると、連続工程が採用できるため、処理の迅速性が図れるとともに、摩耗の生じ易い巻き取り工程を中間に存在させずに、後の放電処理を行うことも可能になる。

【0022】上記におけるフッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレン（PTFE）である場合、他のフッ素樹脂と比較して、スパッタエッチング処理と放電処理との併用の効果が顕著になり、特に本発明が有効なものになる。即ち、他のフッ素樹脂では、放電処理のみでも、ある程度の接着性の改善効果が期待できるのに対し、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）では、比較例に示すように放電処理のみでは十分な接着性が得られないところ、本発明の如き併用処理を行うことにより、十分な接着性を実現することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、フッ素樹脂成形物、スパッタエッチング処理、放電処理の順で説明する。

【0024】（フッ素樹脂成形物）処理されるフッ素樹脂成形物の形態としては、フィルム状、シート状、板状、チューブ状、バルク状など種々の形態が挙げられるが、前述の理由、及び放電電極間へ配置して効率良く処理が行えることから、フィルム又はシート状物が好ましい。また、フィルム又はシート状物は多孔質体でもよく、また積層体でもよい。

【0025】フッ素樹脂としては、分子内にフッ素原子を含むものであればよく、特に限定されるものではない。具体的にはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とその変性物、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体（TFE/VdF）、テトラフルオロ

(4) 000-129015 (P2000-129015A)

エチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (EPA)、ポリクロトリフルオロエチレン (PCTFE)、クロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ECTFE)、クロトリフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合体 (CTFE/VdF)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリフッ化ビニル (PVF) などが挙げられる。なかでも前述のようにポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が好ましい。

【0026】(スパッタエッチング処理) スパッタエッチング処理を行なうための加速イオンの発生源には、低温プラズマ、イオンビームのいずれも利用できるが、加速イオンとしてはアルゴン、窒素、酸素等が挙げられる。

【0027】低温プラズマを用いる場合の処理装置や処理条件としては、特開昭51-125455号公報に詳細に記載されているものを採用することができる。即ち、処理条件としては、0.0005~0.5 torr の気圧雰囲が好ましく、陰極と陽極との両極間に交流電圧を印加する。この場合被処理物であるフッ素樹脂フィルムは、陰極上に接触させるのが好ましい。加速イオンとしてのガスは、導入しても、導入しなくてもよい。

【0028】電源には、高周波(数百kHz~数十MHz)を用いることができるが、実用上13.56MHzを用いるのが好ましい。気圧は0.0005 torr 未満または0.5 torr を越えると、放電が不安定となり好ましくない。また0.01 torr 以上ではPTFE表面に形成される突起が小さく接着特性が出現しにくい傾向がある。交流電力は0.1~20 Watt/cm² が好ましく、0.1 Watt/cm² 未満では突起が小さく接着特性が出現しにくく、20 Watt/cm² を越えると発生ガスの量も増え、エッチング速度が頭打ちとなり、電力の浪費となる傾向がある。

【0029】イオンビームの処理条件は、気圧10⁻⁷~10⁻⁵ torr、照射量10¹³~10¹⁷ ions/cm²、電圧5~50 kV、電流10~100 mAが好ましい。照射量10¹³ ions/cm² 未満、電圧5 kV 未満、電流10 mA 未満だと突起が小さくなる傾向がある。照射量10¹⁷ ions/cm²、電圧50 kV、電流100 mAを越えると、いずれも材料へのダメージが発生し易い傾向がある。

【0030】図1は、スパッタエッチング処理に用いられる装置の一例の概略構成図である。当該装置は、低温プラズマを形成するための高電圧印加手段と、ガス濃度と圧力を維持する減圧容器22と、ガスの導入、排気を行うための給排気手段と、フッ素樹脂フィルム1を搬送しつつ繰出し及び巻き取りを行う搬送機構の4つの要素から構成されている。

【0031】高電圧印加手段は、陰極24と陽極29と、両極間に交流電圧を印加するための高周波電源27

(必要によりインピーダンス整合を行うためのマッチングボックスを含む)とからなる。陰極24はロール状に形成され、フッ素樹脂フィルム1の搬送と同期して回転することができる。また、陰極24は、シールド材28で部分的に覆われており、開口部に対してのみ処理が可能となっている。

【0032】減圧容器22には、バルブ23を介して雰囲気ガスの供給が可能であり、また、真空ポンプ等で排気管21から排気を行うことが可能である。その際、雰囲気ガスの圧力は圧力計30で知ることができる。

【0033】搬送機構は、フッ素樹脂フィルム1の繰出し部25a及び巻き取り部25bとにより構成され、フッ素樹脂フィルム1は、ロール状の陰極24に接触しつつ搬送される。

【0034】高電圧印加手段により、フッ素樹脂フィルム1近傍の空間に暗部が、それより陽極29側にはプラズマ域が形成(低温プラズマ)されると、プラスイオンが陰極24側に加速されて、フッ素樹脂フィルム1の表面に衝突し、その衝撃でエッチングが行われる。

【0035】なお、イオンビームによりスパッタエッチング処理を行なう場合、イオンビーム照射手段が用いられるが、このイオンビーム照射手段は、イオン生成部と生成したイオンを加速し引き出す部分等により構成される。このような装置や処理条件の詳細は、精密工学会編「表面改質技術 ドライブプロセスとその応用」(日刊工業新聞社、昭和63年発行)等に開示されている。

【0036】(放電処理) 放電処理は不飽和炭化水素を含有する雰囲気下で行われる。放電処理の形態としては、グロー放電、コロナ放電などのプラズマを生じさせる各種放電(いわゆるプラズマ放電)や、その他、気相中の分子又はフッ素樹脂等を活性化させることができる各種放電がいずれも採用可能である。これらは、特公昭37-17485号公報、特公昭49-12900号公報、米国特許第3296011号明細書等に開示されている。また、放電雰囲気の圧力としては、上記各種放電に応じた圧力を設定すればよい。そして、放電処理を行う表面改質装置も、各種放電処理の形態や圧力に応じた装置を適宜選定すればよい。

【0037】上記放電処理が行われる雰囲気は、不飽和炭化水素を含有するが、不飽和炭化水素としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等のアルケン、又はアルキン等が挙げられる。好ましくは炭素数2~4のアルキンから選ばれる1種以上であるが、かかるアルキンとしては、アセチレン、メチルアセチレン、1-ブチン、2-ブチン等が挙げられる。なかでも、前述の理由より、アセチレンが最も好ましい。

【0038】また、放電雰囲気中に含有される他の成分としては、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン等の稀ガスや窒素等の不活性ガスが挙げられる。また、上記アルキンの添加による本発明の効果を損

(5) 000-129015 (P2000-129015A)

なわない範囲で、反応性の有機化合物、又は無機化合物を含有してもよい。

【0039】以下、本発明の好ましい形態である、フッ素樹脂フィルムを大気圧プラズマ処理する例を挙げて説明する。図2は、大気圧プラズマ処理に用いられる装置の一例の概略構成図である。当該装置は、プラズマ放電を形成するための高電圧印加手段と、ガスの導入・排出を行って酸素濃度と圧力を維持する処理室11と、アセチレン又はアセチレンを含む混合ガスを放電空間に導入するための供給手段と、フッ素樹脂フィルム1を搬送しつつ繰り出し及び巻き取りを行う搬送機構の4つの要素から構成されている。

【0040】高電圧印加手段は、高周波電源9に接続され誘電体3aで被覆された高電圧印加側電極3と、主ロール2のシリコンゴム層2bの下層に設けた接地側電極2aで構成される。処理室11には、不活性ガスボンベ10bが流量計10aを介して接続されると共に、排気口8より排気が行われ、真空計6と酸素濃度計7とにより、酸素濃度と圧力が監視される。アセチレン等の供給手段は、アセチレン等のガスボンベ4c、流量計4b、及びノズル4cで構成されている。搬送機構は、図示しないフッ素樹脂フィルム1の繰り出し部及び巻き取り部と、処理室11の入口と出口に設けた回転ロール5aと、高電圧印加側電極3に対向する主ロール2と、その前後に設けた支持ロール5bとにより構成される。

【0041】高電圧印加電極3の形状は特に限定されるものではないが、被処理物が広幅のフィルムの場合、棒状のものが均一な処理が施されるため好ましい。接地電極2a（主ロール2）は、被処理物であるフッ素樹脂フィルム1を搬送する機能も有するため筒状が好ましい。また電極間距離は1～5mmに設定し、設定値に対し-10%～+10%に保つことが放電を安定させる上で好ましい。1mm未満では電極間距離の均一性を維持するのが難しく、5mmより大きいと電圧の負荷が大きくなる傾向がある。電極間距離のバラツキが設定値に対し-10%～+10%を上回ると電極間の最短部分で短絡する傾向がある。電圧印加には高周波電源9を用いるが、周波数は低周波（kHz）、高周波（MHz）、マイクロ波（GHz）と任意に選択することができるが、周波数を高くすると放電の制御や冷却コントロールが難しくなるので200kHz以下が好ましい。またアセチレンガスを含む単独あるいは複合ガスを効率良く重合反応等させるには1kHz以上が好ましい。更に好ましくは20～80kHzである。低周波の場合もアーク放電を防止するため電極の片方または両方にガラス、ゴム、セラミックス等の誘電体で被覆するのが好ましい。

【0042】処理室11はアルゴン、ヘリウム、窒素等の不活性ガスを充填して酸素濃度と圧力を調整するために、不活性ガスの導入系とアセチレンを有する添加ガスとその分解ガスを排出するための排気系を設置した密閉

型が好ましい。このため、接処理物であるフッ素樹脂フィルム1を処理外部の大気中から導く場合、空気の混入を防止するため、搬送の入口と出口にはクロムめっき等摩擦抵抗が少ない金属で被覆された回転ロール5aでフィルムを挟み込むのが好ましい。入口、出口のいずれもゴムのように摩擦抵抗の大きいロールでフィルムを挟んで搬送した場合、処理後の接着力が低下する傾向がある。

【0043】処理室11の酸素濃度は1～1000ppmに設定するのが良く、好ましくは5～200ppmである。1ppm未満では酸素濃度の調整が難しく、1000ppmより大きいと接着剤との接着力が低下する傾向がある。また圧力は500～1000torrが好ましい。500torr未満では圧力調整が難しく、1000torrより大きいと放電が安定しにくい傾向がある。

【0044】ノズル4aの吹き出し位置は、アセチレン等の導入量にもよるが、ノズルの吹き出し口が、プラズマ放電の領域に向いていること及びプラズマ放電領域とフッ素樹脂フィルムの交わる部分から1～50mmの距離に吹き出し口が存在することが好ましい。1mmより小さいとプラズマ領域におけるアセチレンの分布格差が大きくなり、これが処理バラツキ、接着特性バラツキに繋がる傾向がある。また50mmより大きいと処理の均一性は増すが、ガス濃度が希薄になり接着特性を低下させる傾向がある。なお、このような濃度低下を解消するために、放電領域の近傍にカバー体を設けて、その内部にアセチレン等を供給しつつ、一部が排気されるように構成してもよい。

【0045】更に、アセチレン導入量は、プラズマ放電領域と処理速度によって異なるが、基材幅250mmのフッ素樹脂フィルムを厚さ20mm、幅300mmのアルミ電極と直径100mm、幅400mmの接地電極の間のプラズマ領域に搬送速度1m/minで通過させ処理する場合、アセチレン導入量は0.1～10L/minが好ましい。0.1L/min未満では形成される官能基の量が少なく、接着剤との接着力も低下する傾向がある。10L/minより大きいと粉状の分解物が堆積しやすくなり、これによって接着力が発現しにくい傾向がある。このような導入量は、放電領域におけるアセチレンの濃度で、0.01～10体積%にほぼ相当する。

【0046】表面改質されたフッ素樹脂フィルムを接着等するための接着剤の種類は、相手材であるゴム、粘着剤の種類に応じて適宜選択すれば良い。相手材がNR、NBRのゴムではハロゲンポリマーベースの接着剤をシリコン系、フッ素系ゴムではシランカップリング剤をまたウレタン系ゴムではフェノールベースの接着剤を用いることができる。

【0047】

【実施例】以下、本発明の具体的な構成と効果を示す実

(6) 000-129015 (P2000-129015A)

施例等について説明する。なお、各実施例等における評価データは、下記の評価方法によるものである。

【0048】(エポキシ接着力) エポキシ接着剤(コニシ社製、ボンドE)の主剤と硬化剤を1:1で混合したものをを用いて、鋼板とフィルムとをローラーで貼り合わせた後、100℃1時間加熱して両者を接着した。その後、フィルムを180°の角度でピールし、その際の剥離強度を測定した。

【0049】実施例1

図1に示す如き装置を用い、200 μ m厚さのPTFEフィルム(No900、切削タイプ、日東電工(株)製)を気圧0.01torr(ガス導入なし)、周波数13.56MHz、放電エネルギーは3Watt/cm²、速度1m/minで連続的にスパッタエッチング処理を行なった。処理後のPTFEフィルムを巻き取ったロールを装置から取り出し、以下の放電処理に供した。

【0050】即ち、図2に示す如き装置を用い、不活性ガスとして窒素を100L/minで処理室に導入し、酸素濃度を50ppmにした雰囲気を作り、誘電体で被覆した棒状アルミの陽極とシリコンゴムで被覆した陰極(ロール状接地側電極)の間に、周波数50kHz、電圧13kVの交流電圧を印加し放電させた。この放電空間にアセチレンガスを流量2L/minで導入し(放電領域のアセチレン濃度は約2体積%)、同時にPTFEフィルムのスパッタエッチング処理面を陽極側に向け、裏面を陰極に接触させ、速度1m/minで搬送した。

【0051】処理後の180°ピールのエポキシ接着力は、0.9kg/cmとなった。また大気圧プラズマ後の処理面に対しベンコット(旭化成(株)製、コットンセルロース70重量%+ポリエステル30重量%)を用いて18g/cm²の荷重で3回擦った後のエポキシ接着力も0.9kg/cmを維持した。

【0052】次に鋼板にメタロツクGを塗工し乾燥後、硫黄1.5phr、カーボン40phr、酸化亜鉛5phr、ステアリン酸1phr、促進剤2phr、及びNBR(低ニトリルタイプ)100phrを含む未加硫の

ニトリルブタジエンゴム(NBR)よりなる厚さ2mmのシートを載せ、更にこのNBRとメタロツクGを塗布したフィルム処理面を当接させ、プレス圧力50kg/cm²、温度150℃、時間10minでNBRを加硫し厚さ1.5mmにした。続いて処理フィルムを鋼板から180°ピールにて剥離した。この時の剥離力は2.8kg/cmで、ゴムの凝集破壊となった。また先の条件で擦った処理フィルムの剥離力も2.2kg/cmと同様にゴムの凝集破壊となった。

【0053】比較例1

実施例1において、大気圧プラズマ処理を行わずに、スパッタエッチング処理のみを行った。その結果、エポキシ接着力は、0.9kg/cmで実施例1と同じであったが、ベンコット摩擦したものは、0.5kg/cmとなり、大幅な接着性の低下がみられた。また、NBRとの接着力は、2.8kg/cmでゴムの凝集破壊となり実施例1と同じであったが、ベンコット摩擦したものは、0.5kg/cmとなり、極端な接着性の低下がみられた。

【0054】従って、本発明により、耐摩耗性の改善効果が著しく高くなることが判明した。

【0055】比較例2

実施例1において、スパッタエッチング処理を行わないこと以外は実施例1と全く同じ処理を行った。その結果、処理後のエポキシ接着力は0.2kg/cmと容易に剥離してしまった。従って、本発明の如くスパッタエッチング処理と放電処理とを併用することによって、安定的に高い接着性が得られることがわかる。

【0056】試験例1

実施例1と比較例1とで得られた処理フィルムを用い、その処理面と各種のゴム下地用接着剤との接着性の評価を行った。その際、評価方法としては、実施例1のゴム接着性評価と同様の方法で行った。その結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

!(7) 000-129015 (P2000-129015A)

ゴム下地用接着剤		接着力 (kg/cm)	
品番*1)	成分	実施例1	比較例1
ケムロック220	塩素化ポリマー	0.8	0.7
ケムロック250	塩素化ポリマー	0.8	0.6
ケムロックY4310	シラン化合物	0.8	0.7
メタロックF40	塩素化ポリマー	0.8	0.4
メタロックF70	塩素化ポリマー	0.8	0.5
メタロックN15	変性フェノール系	0.8	0.4
メタロックN23	変性フェノール系	0.8	0.4
メタロックS2	シラン化合物	0.8	0.4
メタロックS5	シラン化合物	0.8	0.4

1) ケムロック: ロードファーイーストインコーポレイテッド社製

メタロック: (株) 東洋化学研究所製

表1の結果から明らかなように、本発明の如き併用処理によると、各種のゴム下地用接着剤に対して、接着性の改善効果も大きいことが判明した。なお、その場合においても、本発明による耐摩耗性の改善効果が得られるのは明らかである。

【0058】試験例2

実施例1と比較例1とで得られた処理フィルムを用い、その処理面に対して下記の測定条件等によりESCA測定を行い、表面組成の変化を調べた。

【0059】(測定条件等)

測定装置: Shimadzu/Kratos, AXIS-HSi

X線源: AlK α (モノクロメータ使用)

出力: 150W (15kV)

取り出し角: 試料表面に対して90°

測定面積: 300×700 μ m

結合エネルギー: C1sのピークトップを292.5eV (CF₂) としてシフト補正した。

【0060】その結果、比較例1のフィルムでは、炭素原子34.0%、酸素原子1.0%、フッ素原子64.

4%であったのに対し、実施例1のフィルムでは炭素原子80.2%、酸素原子14.3%、フッ素原子1.6%であった。従って、スパッタエッチング処理後の放電処理により、フッ素原子がほとんど炭素化されると共に、酸素原子量が増加し、これらにより耐摩耗性の改善と接着性の向上が図れることが分かった。

【図面の簡単な説明】

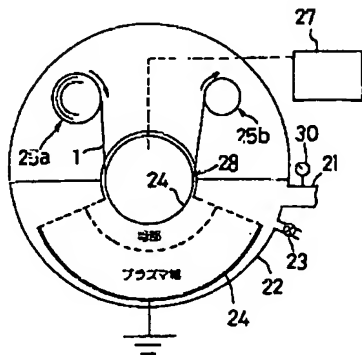
【図1】スパッタエッチング処理に用いられる装置の一例の概略構成図

【図2】大気圧プラズマ処理に用いられる装置の一例の概略構成図

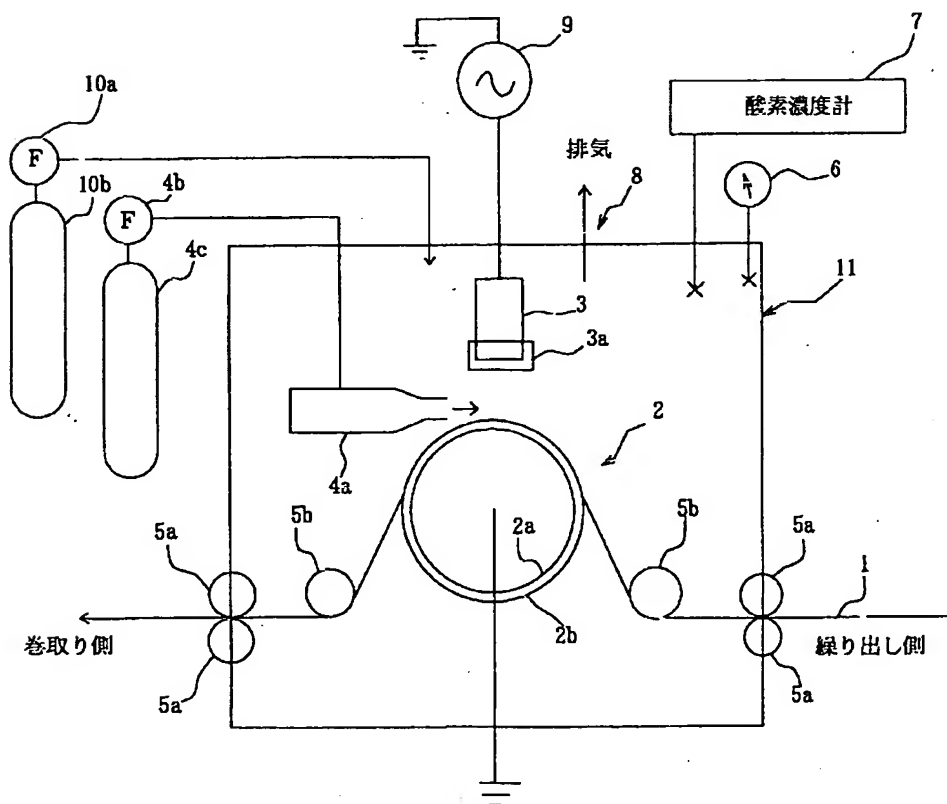
【符号の説明】

- 1 フッ素樹脂フィルム
- 2a 接地側電極
- 3 高電圧印加側電極
- 4c アセチレン等のガスボンベ
- 22 減圧容器
- 24 陰極
- 29 陽極

【図1】



【図2】



(72)発明者 上森 一好
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

!(9) 000-129015 (P2000-129015A)

Fターム(参考) 4F073 AA01 BA16 BB01 CA22 CA49
CA63 FA01 FA02